

Rec'd PCT/PTO

30 MAR 2005

PCT/JP 03/12554

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

30.09.03

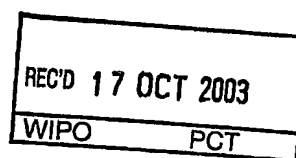
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-169421
[ST. 10/C]: [JP 2003-169421]

出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社



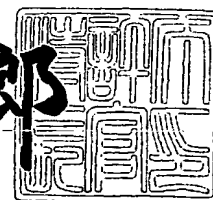
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053695

【書類名】 特許願
【整理番号】 PSDK2225
【提出日】 平成15年 6月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01G 23/04
H01M 14/00
H01L 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会
社内

【氏名】 鹿山 進

【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会
社内

【氏名】 小古井 久雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1-1 昭和電工株式会
社研究開発センター内

【氏名】 田中 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】 菊地 精一

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-285334

【出願日】 平成14年 9月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054634

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722913

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタンを含む金属酸化物構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 積分球式分光光度計による吸光度から算出したオプティカルバンドギャップ（以降、BG と称する。）が、2.7 eV 以上 3.1 eV 以下であり、且つタツ密度が 0.15 g/cm^3 以上、 0.45 g/cm^3 以下であることを特徴とする酸化チタン構造体。

【請求項 2】 複数の粒度の異なる金属酸化物粉末を乾式混合した金属酸化物構造体であつて、原料金属酸化物の BG を BG0 とし、乾式混合後の金属酸化物の BG を BG1 とした時に、 $BG0 - BG1$ が 0.01 eV 以上 0.45 eV 以下である金属酸化物構造体。

【請求項 3】 金属酸化物を乾式混合する金属酸化物構造体の製造方法であつて、原料金属酸化物の BG を BG0 とし、乾式混合後の金属酸化物の BG を BG1 とした時に、 $BG0 - BG1$ が 0.01 eV 以上 0.45 eV 以下となるように混合する金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 4】 乾式混合が、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミル、ジェット粉碎機のうち少なくとも一つから選ばれる方法であることを特徴とする請求項 3 に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 5】 乾式混合がボールミルによって行われ、その乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 が、混合する粉の総質量を w_p (g)、メディア質量を w_m (g)、ボールミル容器内径を d (m)、回転数を n (rpm)、混合時間を t (分) とした時に、

$$k_1 = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

なる関係で表される k_1 が、3,000 以上 250,000 以下である請求項 3 に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 6】 エネルギー定数 k_1 が 10,000 以上 150,000 以下である請求項 3 に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 7】 エネルギー定数 k_1 が 10,000 以上 50,000 以下である請求項 3 に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 8】 原料金属酸化物が、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が100～500 nmの範囲にある金属酸化物粉末（以降、粒子群Aと称する。）と、平均一次粒子径が10～40 nmの範囲にある金属酸化物粉末（以降、粒子群Bと称する。）より構成されることを特徴とする請求項3乃至7のいずれか1項に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 9】 粒子群Bが、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が20～40 nmの金属酸化物粉末（以降、粒子群Cと称する。）と10～20 nmの金属酸化物粉末（以降、粒子群Dと称する。）の混合物である請求項8に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 10】 粒子群Bの平均比表面積が60 m²/g以上110 m²/g以下である請求項8または9に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 11】 粒子群A乃至Dのうち少なくとも一つが、気相法で合成された金属酸化物である請求項8又は9に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 12】 タップ密度が0.15 g/cm³以上1.0 g/cm³以下である請求項3乃至11のいずれか1項に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 13】 金属酸化物が酸化チタンであることを特徴とする請求項3乃至12のいずれか1項に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 14】 金属酸化物が、酸化チタンと、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化タングステンから選ばれる少なくとも1種類以上の金属酸化物との混合物であることを特徴とする請求項3乃至12のいずれか1項に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 15】 前項金属酸化物の混合物に含まれる酸化チタンの含量が、10質量%以上であることを特徴とする請求項14に記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項 16】 請求項1の酸化チタン構造体もしくは2の金属酸化物構造体または請求項3乃至15のいずれか1項に記載の製造方法で得られた金属酸化物構造体に分散媒を加え、ボールミルにて湿式混合して金属酸化物構造体分散体を製造する方法であって、その湿式混合におけるエネルギー定数k₂が、混合する粉の総質量をw_p (g)、メディア質量をw_m (g)、ボールミル容器内径を

d (m)、回転数を n (rpm)、混合時間を t (分) とした時に、

$$k_2 = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

なる関係で表される k_2 と、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の関係が

$$k_2 \geq k_1$$

で表されることを特徴とする金属酸化物分散体の製造方法。

【請求項 17】 湿式混合におけるエネルギー定数 k_2 と、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の関係が

$$8.0 \times k_1 \geq k_2 \geq 1.5 \times k_1$$

で表されることを特徴とする請求項 16 に記載の金属酸化物分散体の製造方法。

【請求項 18】 湿式混合におけるエネルギー定数 k_2 と、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の関係が

$$5.0 \times k_1 \geq k_2 \geq 2.5 \times k_1$$

で表されることを特徴とする請求項 16 に記載の金属酸化物分散体の製造方法。

【請求項 19】 請求項 16 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた酸化チタンを含む金属酸化物分散体。

【請求項 20】 請求項 1 の酸化チタン構造体もしくは 2 に記載の金属酸化物構造体、請求項 3 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた金属酸化物構造体又は請求項 19 に記載の酸化チタンを含む金属酸化物分散体を含む組成物。

【請求項 21】 請求項 1 の酸化チタン構造体もしくは 2 に記載の金属酸化物構造体、請求項 3 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた金属酸化物構造体又は請求項 19 に記載の酸化チタンを含む金属酸化物分散体を含む薄膜。

【請求項 22】 膜厚が、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 21 に記載の金属酸化物構造体を含む薄膜。

【請求項 23】 請求項 3 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物構造体を色素増感型電極として含む色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項 24】 請求項 3 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物構造体および請求項 17 乃至 19 のいずれか 1 項に記載の金属酸化物分散体を色素増

感型電極として含む色素増感型太陽電池の製造方法。

【請求項 25】 請求項 23 または 24 の製造方法で製造された色素増感型太陽電池。

【請求項 26】 請求項 22 に記載の金属酸化物構造体を含む薄膜を構成要素とする色素電極を備えた色素増感型太陽電池。

【請求項 27】 色素電極から色素を除去した後の酸化チタンの BG が、2.7～3.1 eVであることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項 28】 請求項 25 乃至 27 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池を備えた発電機能を有する物品。

【請求項 29】 請求項 25 乃至 27 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池を備えた発光機能を有する物品。

【請求項 30】 請求項 25 乃至 27 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池を備えた発熱機能を有する物品。

【請求項 31】 請求項 25 乃至 27 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池を備えた音響発生機能を有する物品。

【請求項 32】 請求項 25 乃至 27 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池を備えた運動機能を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池用途等に好適な酸化チタンを含む金属酸化物構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在の太陽電池はシリコン型太陽電池が主流となっているが、有害な原料の使用、高コストな製法等の観点から、新たな形式の太陽電池の研究、開発が行われて来た。

色素増感型太陽電池はその一つであり、1991年にローザンヌ工科大学のグレッツェル等によって報告（例えば非特許文献1参照）されて以来、シリコン型

に代わる太陽電池として研究開発が進められている。

【0003】

一般的な色素増感型太陽電池は、図1で示されるような構造であり、色素電極、電解層、および対極の3つの部分から構成される。ここで色素電極6とは、導電性ガラス等の、電極基板の上に増感色素の結合した、酸化チタン等の金属酸化物層が形成されている電極を示し、また対極7とは、導電性ガラス等の電極基板の上に白金やグラファイトのような触媒層が形成された電極を指す。電解層4は、電解質が溶解した溶液で、色素電極と対極で挟み込まれた部分である。ここでいう電極基板とは、ガラスや有機重合体等の電極基材にFTO、ITO等を塗布、乾燥させたものを示す。

【0004】

光電変換の機構は次のように説明されている。

まず、増感色素が光を吸収し、電子と正孔を発生する。発生した電子は金属酸化物層を通じて電極基板に到達し、外部へと取り出される。一方、発生した正孔は、電解層を通じて対極へと運ばれ、電極基板を通じて供給された電子と結合する。

色素増感型太陽電池の特性を示す指標として、下式で表される光電変換効率がある

$$\eta (\%) = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / \text{入射光エネルギー} \times 100$$

(式中、 η は光電変換効率、 J_{sc} は短絡電流密度 [mA/cm^2]、 V_{oc} は開放電圧 [V]、 FF はフィルファクター [-] を示す。入射光エネルギーは単位面積当たりの入射光エネルギー [mW/cm^2] を示す。)

【0005】

光電変換効率 η は、色素電極の性能に依存する。色素電極の性能を高める要因として、金属酸化物の単位当たりの表面積を大きくして増感色素の担持量を増やし電子発生量を増加させること、金属酸化物粒子のネッキングを増やして電子伝達を円滑にすること等が挙げられる。ここでいう粒子のネッキングとは図2に示すような構造を表し、粒子同士の点接触構造とは区別される。

以下、金属酸化物の例として酸化チタンを挙げて説明する。

【0006】

金属酸化物の単位当たりの表面積を大きくする方法としては、3～10 nmの細孔内径を有する酸化チタンを用いる方法（例えば特許文献1参照）が記載されている。これは、四塩化チタンから調製したゾルを加熱、乾燥させ、酸化チタン粒子を得るという方法である。しかし、四塩化チタン等を加水分解して得られる液相法酸化チタンは、その合成時の熱履歴が低いため、ネッキング構造が少ないという問題がある。

【0007】

金属酸化物粒子のネッキングを増やすには、導電性ガラス等の基板に酸化チタン層を形成させた後、四塩化チタンで処理する方法が提案されている（例えば非特許文献2参照）。ここで、四塩化チタンは、酸化チタン粒子と反応して新たな結合を生じさせ、粒子同士をネッキングさせる働きを有する。しかし、このような四塩化チタン処理は、ネッキングを増やすものの、酸化チタン粒子表面の結晶性を低下させる、もしくは、格子欠陥を生じさせるという問題がある。結晶性が低かったり、格子欠陥が存在すると、酸化チタンの伝導帯エネルギー準位を低下させるため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げてしまう。

【0008】

別の電子移動促進方法として、粒径の異なる粒子群を混合させて粒子の充填密度を高める方法がある。例えば粒度分布において複数のピークを有する半導体粒子群を用いる方法の提案（例えば特許文献2参照）がなされている。しかし、単に複数の粒子群を混合するだけであり、粒子間の点接触を増やすのみであるため、ネッキング構造よりも電子移動の効率は悪い。

【0009】

【特許文献1】

特開 2001-283942 号公報

【特許文献2】

特開 2001-357899 号公報

【特許文献3】

国際公開第01/16027号パンフレット

【特許文献4】

特開平6-304423号公報

【特許文献5】

特公昭36-3359号公報

【非特許文献1】

M. Graezel, Nature, 353, 737, (199

1)

【非特許文献2】

例えば、C. J. Barbe et al., J. Am. Cer

a

m. Soc., 80, 3157 (1997))

【非特許文献3】

清野学著, 「酸化チタン」技報堂(株), p. 129, (1991)

【非特許文献4】

L. D. Hart and L. K. Hadson, The A

me

rican Ceramic Society Bulletin,
43, No. 1, (1964))

【非特許文献5】

橋本和仁、藤嶋昭 編集、「酸化チタン光触媒のすべて」(株)

シー

エムシー, (1998)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の課題は、増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動が円滑に行われる、光電変換効率の高い、太陽電池に好適な酸化チタン構造体及び金属酸化物構造体の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、単位質量当たりの表面積が大きく、かつ、粒子同士がネッキングしている金属酸化物構造体を製造し得る方法を見出し、上記課題を解決するに至った。

すなわち、本発明は、

〔1〕 積分球式分光光度計による吸光度から算出したオプティカルバンドギャップ（以降、BGと称する。）が、2.7 eV以上3.1 eV以下であり、且つタップ密度が0.15 g/cm³以上、0.45 g/cm³以下であることを特徴とする酸化チタン構造体、

〔2〕 複数の粒度の異なる金属酸化物粉末を乾式混合した金属酸化物構造体であって、原料金属酸化物のBGをBG0とし、乾式混合後の金属酸化物のBGをBG1とした時に、BG0-BG1が0.01 eV以上0.45 eV以下である金属酸化物構造体。

【0012】

〔3〕 金属酸化物を乾式混合する金属酸化物構造体の製造方法であって、原料金属酸化物のBGをBG0とし、乾式混合後の金属酸化物のBGをBG1とした時に、BG0-BG1が0.01 eV以上0.45 eV以下となるように混合する金属酸化物構造体の製造方法、

〔4〕 乾式混合が、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミル、ジェット粉碎機のうち少なくとも一つから選ばれる方法であることを特徴とする上記〔3〕に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

〔5〕 乾式混合がボールミルによって行われ、その乾式混合におけるエネルギー定数k1が、混合する粉の総質量をwp (g)、メディア質量をwm (g)、ボールミル容器内径をd (m)、回転数をn (rpm)、混合時間をt (分)とした時に、

$$k1 = wm / wp \times d \times n \times t$$

なる関係で表されるk1が、3,000以上250,000以下である上記〔3〕に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[6] エネルギー定数 k_1 が 10,000 以上 150,000 以下である上記 [3] に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[7] エネルギー定数 k_1 が 10,000 以上 50,000 以下である上記 [3] に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

【0013】

[8] 原料金属酸化物が、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が 100～500 nm の範囲にある金属酸化物粉末（以降、粒子群 A と称する。）と、平均一次粒子径が 10～40 nm の範囲にある金属酸化物粉末（以降、粒子群 B と称する。）より構成されることを特徴とする上記 [3] 乃至 [7] のいずれかに記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[9] 粒子群 B が、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が 20～40 nm の金属酸化物粉末（以降、粒子群 C と称する。）と 10～20 nm の金属酸化物粉末（以降、粒子群 D と称する。）の混合物である上記 [8] に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[10] 粒子群 B の平均比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である上記 [8] または [9] に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[11] 粒子群 A 乃至 D のうち少なくとも一つが、気相法で合成された金属酸化物である上記 [8] 乃至 [10] のいずれかに記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[12] タップ密度が 0.15 g/cm^3 以上 1.0 g/cm^3 以下である上記 [3] 乃至 [11] のいずれかに記載の金属酸化物構造体の製造方法、

【0014】

[13] 金属酸化物が酸化チタンであることを特徴とする上記 [3] 乃至 [12] のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法、

[14] 金属酸化物が、酸化チタンと、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化タングステンから選ばれる少なくとも 1 種類以上の金属酸化物との混合物であることを特徴とする上記 [3] 乃至 [12] のいずれかに記載の金属酸化物構造体の製造方法、

[15] 前項金属酸化物の混合物に含まれる酸化チタンの含量が、10

質量%以上であることを特徴とする上記 [14] に記載の金属酸化物構造体の製造方法、

【0015】

[16] 上記 [1] の酸化チタン構造体もしくは [2] の金属酸化物構造体または上記 [3] 乃至 [15] のいずれかに記載の製造方法で得られた金属酸化物構造体に分散媒を加え、ボールミルにて湿式混合して金属酸化物構造体分散体を製造する方法であって、その湿式混合におけるエネルギー定数 k_2 が、混合する粉の総質量を w_p (g)、メディア質量を w_m (g)、ボールミル容器内径を d (m)、回転数を n (rpm)、混合時間を t (分) とした時に、

$$k_2 = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

なる関係で表される k_2 と、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の関係が

$$k_2 \geq k_1$$

で表されることを特徴とする金属酸化物分散体の製造方法、

[17] 湿式混合におけるエネルギー定数 k_2 と、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の関係が

$$8.0 \times k_1 \geq k_2 \geq 1.5 \times k_1$$

で表されることを特徴とする上記 [16] に記載の金属酸化物分散体の製造方法、

[18] 湿式混合におけるエネルギー定数 k_2 と、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の関係が

$$5.0 \times k_1 \geq k_2 \geq 2.5 \times k_1$$

で表されることを特徴とする上記 [16] に記載の金属酸化物分散体の製造方法、

[19] 上記 [16] 乃至 [18] のいずれかに記載の製造方法で得られた酸化チタンを含む金属酸化物分散体、

【0016】

[20] 上記 [1] の酸化チタン構造体もしくは [2] に記載の金属酸化物構造体、上記 [3] 乃至 [15] のいずれかに記載の製造方法で得られた金属酸化物構造体又は上記 [19] に記載の酸化チタンを含む金属酸化物分散体を

含む組成物、

[21] 上記[1]の酸化チタン構造体もしくは[2]に記載の金属酸化物構造体、上記[3]乃至[15]のいずれかに記載の製造方法で得られた金属酸化物構造体又は上記[19]に記載の酸化チタンを含む金属酸化物分散体を含む薄膜、

[22] 膜厚が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記[21]に記載の金属酸化物構造体を含む薄膜、

【0017】

[23] 上記[3]乃至[15]のいずれかに記載の金属酸化物構造体を色素増感型電極として含む色素増感型太陽電池の製造方法、

[24] 上記[3]乃至[15]のいずれかに記載の金属酸化物構造体および上記[17]乃至[19]のいずれかに記載の金属酸化物分散体を色素増感型電極として含む色素増感型太陽電池の製造方法、

[25] 上記[23]または[24]の製造方法で製造された色素増感型太陽電池、

[26] 上記[22]に記載の金属酸化物構造体を含む薄膜を構成要素とする色素電極を備えた色素増感型太陽電池、

[27] 色素電極から色素を除去した後の酸化チタンのBGが、 $2.7\sim 3.1\text{eV}$ であることを特徴とする色素増感型太陽電池、

【0018】

[28] 上記[25]乃至[27]のいずれかに記載の色素増感型太陽電池を備えた発電機能を有する物品、

[29] 上記[25]乃至[27]のいずれかに記載の色素増感型太陽電池を備えた発光機能を有する物品、

[30] 上記[25]乃至[27]のいずれかに記載の色素増感型太陽電池を備えた発熱機能を有する物品、

[31] 上記[25]乃至[27]のいずれかに記載の色素増感型太陽電池を備えた音響発生機能を有する物品、

[32] 上記[25]乃至[27]のいずれかに記載の色素増感型太陽

電池を備えた運動機能を有する物品、
を開発することにより上記の課題を解決した。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の金属酸化物構造体は、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が100～500nmの範囲にある金属酸化物粉末（粒子群Aと称する。）と、平均一次粒子径が10～40nmの範囲にある金属酸化物粉末（粒子群Bと称する。）を乾式混合することによって得られる。ここでいう乾式混合とは、水、有機溶媒等の分散媒を用いずに混合する方法を意味する。分散媒を用いる湿式混合では、衝突、摩擦等により発生するエネルギーが粒子だけでなく、分散媒にも拡散するため、メカノケミカル反応が生じにくい。重要なポイントは、乾式混合によってメカノケミカル反応を進め、粒子同士をネッキングさせることにある。

【0020】

粒子群Aと粒子群Bが単に混合した状態では粒子同士の点接触部分があるだけであるため、図2に示すようなネッキング構造（部分的な面接触構造）を有する粒子構造に比べて電子移動の効率は悪い。電子移動を円滑にするためには粒子同士がネッキング構造を有していることが重要である。

【0021】

ハロゲン化金属等を湿式で加水分解することで得られる、いわゆる液相法金属酸化物は合成時の熱履歴が低く、そのままではネッキング構造が少ないため、電子移動の効率は悪い。一方、ハロゲン化金属等を高温で酸素等の酸化性ガスと反応させる、いわゆる気相法によって得られる金属酸化物粒子群は合成時の熱履歴が高いため結晶性が高く、かつ、ネッキング結合を持ち、電子移動が容易で、電解液の拡散に有利な構造となる。この気相法の製造方法に特に制限はないが、例えば酸化チタンの場合、特許文献3、特許文献4、特許文献5等の方法によって合成することが出来る。

【0022】

本発明の製造方法において、金属酸化物構造体を構成する金属酸化物は、少な

くとも一つの粒子群は気相法で得られたものであることが好ましい。前述のように、気相法金属酸化物はそれ自身粒子同士がある程度ネッキング構造を取っており、かかる構造においては電子移動はある程度容易である。電子移動をより促進させるためには、ネッキング構造をとる粒子数を更に増加させれば良く、乾式混合によるメカノケミカル反応の採用はさらに効果的であるといえる。

また、気相法は他の製造方法に比べ、比較的一次粒子の粒度分布の狭い粉末が得られるため、粒子群Aまたは粒子群Bとして用いたとき、本発明の金属酸化物構造体として好ましい一次粒子の粒度分布を得やすい。

【0023】

本発明の製造方法において、金属酸化物構造体を構成する粒子群Aは、主に太陽電池内部に進入した光線を電池内部で散乱させ、光吸収効率を高める働きを有する。色素増感型太陽電池では、紫外から近赤外領域にわたる光線を吸収し電子を発生するため、太陽電池内部で紫外から近赤外領域の光線を散乱させると増感色素等による光吸収の確率が高まることになる。一般に、光散乱は粒径が光波長の $1/2$ 程度であるとき最大になり、粒径がそれより外れると光散乱も弱まるといわれている（非特許文献3）。紫外から近赤外光線を散乱させるためには平均一次粒子径が 100 nm から 500 nm の範囲であることが望ましく、散乱させたい光線の波長に合わせて粒子径を選択することもできる。

【0024】

粒子群Bは、増感色素を担持し、かつ、増感色素が発生させた電子を伝達する役割を持つ。増感色素は金属酸化物の表面水酸基、もしくは金属原子（以下、色素結合部と称する。）との化学結合により金属酸化物に担持されており、その結合を通じて電子を金属酸化物へと移動させる。よって金属酸化物と結合した増感色素量の増加に伴ない、電子移動数も増加することになる。金属酸化物、例えば酸化チタンの粒子表面には、表面水酸基が 9 から 14 個/ nm^2 あることが判っており（前述の非特許文献3、清野「酸化チタン」、p. 54, 55）、高比表面積を有する酸化チタンほど色素結合部が多くなる。太陽電池に好適な粒子群Bの比表面積は約 $40\text{ m}^2/\text{g}$ から約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは約 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上約 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0025】

酸化チタンの場合、平均一次粒子径に換算すると約10 nmから約40 nm、好ましくは約13 nmから約25 nmとなる。平均一次粒子径が約10 nmより小さい粒子群は、一般に結晶性が低く、電子移動が円滑に行われなため太陽電池用途には適していない。この結晶性の低さは、その合成の際、粒子成長を抑制するために熱履歴を低く抑えることに起因する。平均一次粒径が約40 nmより大きな粒子群は比表面積が小さく、色素吸着量が不充分となる。粒子群Aと粒子群Bとの配合比は質量比で $A/B=5/95\sim30/70$ 、好ましくは $A/B=10/90\sim20/80$ である。

【0026】

円滑な電子移動のためには粒子同士がネック構造を持つと同時に、密に充填されている方が良く、充填密度を高めるためには平均粒径の異なる粒子群を組み合わせる方法が簡便である。特に、超微粒子に分類される粒子群Bはそのまま(単一粒子群)であっても良いが、充填密度が低いことが多いので、異径粒子群の組み合わせにより充填密度を高めた方が良い結果が得られる。組み合わせのベースとなる各々の粒子群の平均一次粒子径は、前述の粒子群Bに好適な粒径範囲から選択されるのが良く、平均一次粒子径が20～40 nmの粒子群Cと平均一次粒子径が10～20 nmの粒子群Dの組み合わせが好適である。粒子群Cと粒子群Dとの配合比は質量比で、 $C/D=10/90\sim80/20$ 、好ましくは $C/D=15/85\sim75/25$ である。

また、粒子群A、B、Cの化学組成は同一であってもいいし、お互い異なっている場合もある。

【0027】

粒子の充填状態を示す指標の一つとしてタップ密度が挙げられる。充填密度が高まるに従い、値は増加する。タップ密度は以下の方法により測定される。

装置は、ホソカワミクロン(株)製粉体特性総合測定装置タイプPT-D等を用いる。試料を、補助カップを備えた100 cm³カップに充填し、測定装置にて100回タッピングさせる。補助カップを取り外した後、試料を正確に100 cm³とし、試料の質量(g)を測定する。タップ密度は粉体の質量(g)を1

00で除して得る。

本発明の製造方法においては、得られる金属酸化物構造体のタップ密度を、 0.15 g/cm^3 以上 1.0 g/cm^3 以下にすることが好ましい。タップ密度が 0.15 g/cm^3 未満である場合、充填密度が不足していることを示し、タップ密度が 1.0 g/cm^3 より大きいと、金属酸化物構造体を分散体として利用する際に分散しにくくなる。

分散状態の悪い金属酸化物構造体分散体は、金属酸化物構造体の空隙部分が少なく、色素増感型太陽電池にした際、電解質が金属酸化物層に拡散しにくくなり、金属酸化物層内部で電解質が不足する。電解質が不足すると電荷移動がスムーズに進まなくなる。

【0028】

乾式混合には、例えば、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミル、ジェット粉碎機等が用いられる。粒子群にメカノケミカル反応を生じさせるエネルギーを与えるものであればどのようなものを利用しても良いが、使用する機材はコンタミしにくい材質が好ましい。以下、ボールミルのうち、転動ボールミルを例に説明する。

【0029】

転動ボールミルは最も汎用的な混合・粉碎方法であり、円筒状の容器を転動させることで起こる容器内の粉体とメディアの衝突、摩擦作用等を利用している。

この場合のエネルギー定数 k は、転動ボールミルによる混合、粉碎効果を統一して評価する指標として提案されており（非特許文献4）、下式で表される。

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

（式中、 w_p は混合する粉の総質量（g）、 w_m はメディア質量（g）、 d はボールミル容器内径（m）、 n は回転数（rpm）、 t は混合時間（分）を示す。）

【0030】

エネルギー定数が高くなるほど粉体が受ける衝突、摩擦エネルギーは増加し、メカノケミカル反応が進行するのであるが、それに伴って凝集が激しくなる。

本発明の金属酸化物構造体の製造方法においては、乾式混合におけるエネルギ

一定数を k としたとき、 k_1 が、3, 000 以上 25, 000 以下であることが望ましい。エネルギー一定数 k_1 が下限値を下回ると、メカノケミカル反応が不十分となり、粒子同士の結合が生じにくい。エネルギー一定数 k_1 が上限値よりも高いとメカノケミカル反応は進行するものの、金属酸化物構造体を分散体として利用する際に分散しにくく、得られる金属酸化物構造体の空隙部分が少なくなる。空隙部分の減少は色素増感型太陽電池にした際の電解質拡散に悪影響を与え、太陽電池の性能を低下させる。また、過剰なメカノケミカル反応は、金属酸化物構造体の伝導帯エネルギー準位を極端に低下させるため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げてしまう。

【0031】

他の混合方法においても、混合粒子群にメカノケミカル反応を生じさせるのに十分なエネルギーを与える条件に調整することが望ましい。例えば、高速回転粉碎機にあっては、回転数、滞留時間等の調整；攪拌ミルにあっては、攪拌速度、メディア質量、攪拌時間等の調整；ジェット粉碎機にあってはキャリアガスの圧力、滞留時間等の調整を行い、メカノケミカル反応を進行させれば良い。

【0032】

メカノケミカル反応を検知する方法として、乾式混合前後のオプティカルバンドギャップ（以降、BGと略記する。）の変化を測定する方法が挙げられる。

金属酸化物のBGの変化は、メカノケミカル反応によって金属酸化物粒子の表面近傍の分子軌道が変化するために生じているものと考えられる。一次粒子径の異なる粒子は粒子表面の格子状態も異なるため、BGに差が存在する。メカノケミカル反応によってBGの異なる粒子同士が結合すると、新たな分子軌道が生じ、メカノケミカル反応前のBGとは異なる値となる。また、粒子表面の結晶性が低下し、BGが変化する現象も起こりうる。よって、乾式混合前後のBG差（以降、 ΔBG と略記する。）を測定することにより、粒子群Aの粒子と粒子群Bの粒子の結合や表面状態を規定することが出来る。ここで、BG、及び、 ΔBG の測定方法について以下に説明する。

【0033】

（株）島津製作所製積分球式分光光度計UV-2400及びISR-240A

型等を用いて、波長と吸光度の関係を測定する。得られた吸光度のパターン（図 3 参照）の変曲点に対して接線を引き、接線が波長軸と交わる点（吸収端波長）を読み取る。吸光度のパターンと吸収端波長の関係の一例を図 3 に示す。

【0034】

BG は

$$E = 1240 / \lambda$$

（式中、E は BG [eV]、 λ は吸収端波長 [nm] を示す）で表されることから、乾式混合前の BG 及び吸収端波長をそれぞれ BG0 [eV]、 λ_0 [nm]、また、乾式混合後の BG 及び吸収端波長をそれぞれ BG1 [eV]、 λ_1 [nm] とすると、乾式混合前後の BG [eV] は、それぞれ

$$BG_0 = 1240 / \lambda_0$$

$$BG_1 = 1240 / \lambda_1$$

となる。よって、乾式混合前後での ΔBG [eV] は、次式

$$\Delta BG = BG_0 - BG_1 = (1240 / \lambda_0) - (1240 / \lambda_1)$$

で表される。

【0035】

一般に、アナターゼ型酸化チタンの BG は、3.2 eV と言われている（非特許文献 5 参照）が、メカノケミカル反応により BG は低下する傾向が見られる。

他の金属酸化物、あるいはそれら混合物でも同様の BG 低下傾向は認められる。

【0036】

本発明の製造方法においては、得られる金属酸化物構造体の乾式混合前後の ΔBG を 0.01 eV 以上 0.45 eV 以下にすることが望ましい。 ΔBG が 0.01 eV よりも小さい場合は粒子同士の結合が少ないことを表し、粒子間の電子移動が行われにくい。 ΔBG が 0.45 eV よりも大きい場合は、粒子表面の結晶性の低下が大きく、電子移動速度が低下するとともに、金属酸化物構造体の伝導帯エネルギー準位が極端に低下するため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げてしまう。

本発明の酸化チタン構造体においては、BG1 が 2.7 eV 以上 3.1 eV 以

下であることを特徴とする。

【0037】

本発明の製造方法で得られた金属酸化物構造体は、金属酸化物が分散可能な溶媒、例えば、水、エタノール、アセトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等、又はそれらの混合溶媒などに分散させ、酸化チタン構造体の分散体として使用することも出来る。また、その分散体にポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリN-ビニルアセトアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、N-ビニルアセトアミド-アクリルアミド共重合体、ポリアクリルアミド、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、ポリN-ビニルホルムアミド、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ポリフッ化プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ポリフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルピリジン、ビニルピリジン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリビニルピロリドンから選ばれる高分子化合物の一つもしくはそれらの混合物等のバインダーを添加することもできる。ここでいうバインダーとは、分散体を基板等に塗布し、製膜させる際に生じるひび割れや、基材からの剥離を防止する働きを有する物質を示す。これらの中でも、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、N-ビニルアセトアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体およびポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、バインダーは高分子量であるほど性能が高くなる。具体的には、平均分子量は500以上が好ましく、1万以上がさらに好ましい。

【0038】

本発明の金属酸化物分散体を製造する方法では、得られる金属酸化物構造体に分散媒を加え、ボールミルにて湿式混合する際のエネルギー一定数を k_2 としたとき、乾式混合におけるエネルギー一定数 k_1 との関係を $k_2 \geq k_1$ とすることが好ましい。さらに好ましくは $8.0 \times k_1 \geq k_2 \geq 1.5 \times k_1$ であり、最も好ましくは $5.0 \times k_1 \geq k_2 \geq 2.5 \times k_1$ である。

【0039】

乾式混合によって生成する金属酸化物構造体は、金属酸化物構造体同士も凝集しており、空隙部分は少なくなっている。乾式混合で得られた金属酸化物構造体のタップ密度が 0.45 g/cm^3 以下であれば太陽電池にした際の電解液拡散性に顕著な影響を与えないが、 0.45 g/cm^3 を超えていると電解液拡散性は低下し、太陽電池の性能低下を引き起こす場合がある。太陽電池の性能低下を避けるためには金属酸化物構造体同士の凝集を湿式混合によって分散させるのが好ましい。湿式混合の方法は、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミルなど、金属酸化物と分散媒を混合させ、且つ金属酸化物構造体の凝集を解するものであれば特に制限はない。ボールミルによる湿式混合の場合、エネルギー定数 k_2 の増加に伴って分散性は高まるのであるが、経験的に、乾式混合におけるエネルギー定数 k_1 の1.0倍以上に調整するのが効果的である。 k_2 は大きいほど分散効果が得られるが、経済的な観点から上限が決定される。

乾式混合後の金属酸化物構造体のタップ密度が 1.0 g/cm^3 を超えている場合、湿式混合における k_2 を大きく設定しなければ金属酸化物を分散させることが出来ず、経済的に不利である。

本発明の製造方法が適用できる金属酸化物には、酸化チタン、あるいは酸化チタンと、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化タングステンから選ばれる少なくとも1種類以上の金属酸化物との混合物が挙げられる。

【0040】

また、本発明の金属酸化物構造体、または前述の金属酸化物構造体分散体は、導電性ガラス基板等、電極板に塗布し薄膜化することで色素太陽電池用の電極として用いることも出来る。

本発明の金属酸化物を含む色素増感型太陽電池の電極基板を構成する電極基材は、ガラスであっても、有機重合体であってもかまわない。

【0041】

有機重合体の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン66、アラミドなどのポリアミド

、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、不飽和ポリエステルなどのポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ピニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロースおよびレーヨンその他のセルロース誘導体、ウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0042】

金属酸化物構造体を電極基板上で薄膜化させる方法は、金属酸化物構造体分散体を電極基板に塗布する工程と、それに続く乾燥工程に分けられる。塗布工程における分散体塗布方法には、スキージ法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、噴霧法、スピンコート法などが挙げられるが、これら以外でも膜厚を調整できる方法であれば特に制限はない。

分散体の乾燥工程における乾燥方法には、塗膜にドライヤーなどで温風を吹き付ける方法、赤外線を照射する方法、電極基板を昇温する方法、塗膜に乾燥空気を吹き付ける方法などが挙げられる。他にも電極基板上に塗布された金属酸化物構造体分散液から溶剤を蒸発させる方法で、且つ乾燥温度が電極基板を変形、変質させない温度であれば制限なく使用できる。

【0043】

薄膜を得る方法の一例として、ポリエチレンテレフタレートを電極基材とした導電性基板に、本発明の製造方法で得られた金属酸化物分散体を噴霧法にて塗布紙、熱風乾燥炉にて120℃、20分加熱する方法が挙げられる。

電極基材の材質がガラスである場合は、電気炉等を利用して比較的高温条件で乾燥させることもできる。

金属酸化物構造体の薄膜は、その膜厚が1 μm 以上40 μm 以下であることが好ましい。膜厚が1 μm 未満の場合、薄膜内の光線の散乱や吸収が不十分となり、光電変換効率が低下する。膜厚が40 μm を超えると、電解質の拡散抵抗が大

きくなったり、あるいは電子の移動距離が長くなったりするため、必ずしも性能が向上しないばかりか、成膜作業が繁雑になってしまう。

【0044】

本発明の色素増感型太陽電池の製造方法は、前記粒子群 A, B, C を用意する工程と、前記 BG を規定する乾式混合によってそれらの粒子を混合する工程と、前記湿式混合によって、該乾式混合粒子を湿式混合する工程を含むことを特徴とする。

また、そのような色素増感型太陽電池においては、金属酸化物電極の BG を次のようにして確認することができる。

【0045】

色素増感型太陽電池の金属酸化物電極を、0.1 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液等に浸漬させ、金属酸化物から色素を充分溶離させる。色素が溶離した金属酸化物電極を水洗し、120℃で2時間乾燥させ、試料電極とする。この試料電極に担持された金属酸化物の BG を、前述の BG 測定法及び BG 算出式にて求めることができる。

金属酸化物が酸化チタンである場合には、その BG が 2.7～3.1 eV であることが確認できる。

【0046】

本発明の金属酸化物構造体を含む色素増感型太陽電池は、光、熱、音響等の発生、運動などの機能を有する物品に備えることで、太陽光、室内光、蛍光灯、白熱電球などの照明用電灯のみならずその他各種の光源からの光が照射される環境下において、その機能のための電力源として利用することができる。

例えば、建材、機械、車両、ガラス製品、家電製品、農業資材、電子機器、工具、食器、風呂用品、トイレ用品、家具、文房具、衣類、帽子、靴、傘、ブラインド、意匠性窓ガラス、布製品、繊維、革製品、紙製品、樹脂製品、スポーツ用品、蒲団、容器、眼鏡、看板、掲示板、配管、看板、配管、配線、金具、照明、信号機、街灯、衛生資材、自動車用品、玩具、交通信号機、道路標識、装飾品、テント、クーラーボックスなどのアウトドア用品、造花、オブジェ、心臓ペースメーカー用電源などが、発電、発光、発熱、音響の発生、運動の機能を有する物

品として挙げることができる。

【0047】

【実施例】

以下、酸化チタンについて実施例及び比較例にて具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

〈色素溶液調製〉

アセトニトリル（関東化学（株）製、試薬特級）50容量%、エタノール（関東化学（株）製、試薬特級）50容量%の混合溶媒に、 3 mmol/L のルテニウム錯体色素 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ 小島化学薬品（株）製）を溶解させた。

【0048】

〈電解液の調製〉

アセトニトリルに、 0.1 mol/L リットル ヨウ化リチウム（キシダ化学（株）製、純度97%）、 0.05 mol/L リットル ヨウ素（関東化学（株）製、試薬特級）、 0.5 mol/L リットル テトラブチルアンモニウムヨウ素塩（Acros Organics製、純度98%）を溶解させた。

【0049】

〈光電変換効率測定法〉

作製した色素増感型太陽電池に、光源としてキセノンランプ（ウシオ電機（株）製、UXL-150D-S）を使用し、 100 mW/cm^2 の光線を照射した。この時の最大光電変換効率をポテンショスタット（北斗電工（株）製、HAB151）を使用して測定した。

【0050】

（実施例1）：

気相法で得られた平均一次粒子径150 nmの酸化チタン（昭和電工（株）製、スーパータイタニアヨF-10）1.5 g及び平均一次粒子径25 nmの酸化チタン（同、スーパータイタニアヨF-5）13.5 g、 3ϕ ジルコニアボール500 gを800 cm^3 のポリエチレン容器（ $\phi 96 \times 133\text{ mm}$ ）に入れ、ボールミル（（株）アサヒ理化製作所製、AV）にて回転数80 rpmで1時間、

混合メカノケミカル反応させた。エネルギー定数 k_1 は 15,360 であり、得られた酸化チタン構造体のタップ密度は 0.19 g/cm^3 、 ΔBG は 0.18 eV であった。この酸化チタン構造体には、ジルコニアボールの摩耗等によるコンタミは認められなかった。

【0051】

酸化チタン構造体 15.0 g、純水 70 g、エタノール 10 g、ポリエチレングリコール（和光純薬工業（株）製、試薬一級、分子量 500,000）5 g、 ϕ 3 ジルコニアボール 500 g を 800 cm^3 のポリエチレン容器（ $\phi 96 \times 133 \text{ mm}$ ）に入れ、ボールミルにて回転数 80 rpm で 1 時間、エネルギー定数 k_2 が 15,360 となるように湿式混合した。得られた酸化チタン構造体分散体を導電性ガラス基板（旭硝子（株）製）に塗布した後、 500°C で 20 分間焼成し、導電性ガラス基板上に $10 \sim 12 \mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜を形成させた。

【0052】

この酸化チタン薄膜を色素溶液に $20 \sim 25^\circ\text{C}$ で一晚浸漬して色素を吸着させ、色素電極を得た。導電性ガラス基板に白金を担持させた白金対極と 5 mm 角に成形した色素電極を各々の活性面を $30 \mu\text{m}$ 間隔で向かい合わせて固定し、その間に電解液を注入して、オープンタイプの色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 3.1% であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 1 に示す。

【0053】

（実施例 2）：

実施例 1 の酸化チタンを、平均一次粒子径 250 nm の気相法酸化チタン（昭和電工（株）製、スーパータイタニア $\gamma G1$ ）1.5 g、平均一次粒子径 30 nm の気相法酸化チタン（同、スーパータイタニア $\gamma F-4$ ）6.8 g、平均一次粒子径 15 nm の気相法酸化チタン（同、スーパータイタニア $\gamma F-6$ ）6.7 g に変え、湿式混合時間を 5 時間に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 4.0% であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 1 に示す。

【0054】

(実施例 3) :

実施例 1 の酸化チタンを、平均一次粒子径 150 nm の気相法酸化チタン (昭和電工 (株) 製、スーパータイタニア γ F-10) 3.0 g、平均一次粒子径 25 nm の気相法酸化チタン (同、スーパータイタニア γ F-5) 2.0 g、平均一次粒子径 15 nm の気相法酸化チタン (同、スーパータイタニア γ F-6) 10.0 g に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 4.2 % であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表 1 に示す。

【0055】

(実施例 4)

乾式混合時間及び湿式混合時間を各 10 時間に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 4.4 % であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表 1 に示す。

【0056】

(実施例 5) :

実施例 1 の酸化チタンを、平均一次粒子径 250 nm の気相法酸化チタン (昭和電工 (株) 製、スーパータイタニア γ G1) 1.5 g、平均一次粒子径 30 nm の気相法酸化チタン (同、スーパータイタニア γ F-4) 10.1 g、平均一次粒子径 15 nm の気相法酸化チタン (同、スーパータイタニア γ F-6) 3.4 g に変えた。また、ボールミル混合をジェットミル ((株) セイシン企業製、CP-04) で 20℃、65 MPa での 5 回混合に代えた。それ以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 3.7 % であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
粒子群Bの加重平均比表面積 [m^2/g]	69	75	95	69	63
エネルギー定数k1 [-]	15360	15360	15360	153600	—
乾式混合後の密度 [g/cm]	0.19	0.17	0.15	0.57	0.24
乾式混合後のBG [eV]	2.9	2.9	3.1	2.8	3.0
乾式混合前後の Δ BG [eV]	0.18	0.13	0.07	0.36	0.06
エネルギー定数k2 [-]	15360	76800	15360	153600	15360
最大光電変換効率 [%]	3.1	4.2	4.2	4.4	3.7

【0058】

(比較例1) :

平均一次粒子径150 nmの気相法酸化チタン（昭和電工（株）製、スーパータイタニアヨF-10）1.5 g及び平均一次粒子径25 nmの気相法酸化チタン（同、スーパータイタニアヨF-5）13.5 gを500 mlのポリエチレン袋に入れ、50回振って混合した。得られた酸化チタン混合物のタップ密度は0.11 g/cm^3 、 Δ BGは0 eVであった。

【0059】

この酸化チタン混合物を実施例1と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は2.1%であった。粒子群Bの加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後のBG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表2に示す。

【0060】

(比較例2) :

実施例1の乾式混合時間を0.1時間に変え、湿式混合時間を5時間に変えた以外は実施例1と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は2.2%であった。粒子群Bの加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後のBG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表2に示す。

【0061】

(比較例3) :

実施例 1 の乾式混合時間を 5 時間に変え、湿式混合時間を 2 時間に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.4 % であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0062】

(比較例 4) :

乾式混合時間を 10 時間に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.3 % であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0063】

(比較例 5)

気相法で得られた平均一次粒子径 150 nm の酸化チタン (昭和電工 (株) 製、スーパータイタニアヨ F-10) 1.5 g 及び平均一次粒子径 25 nm の酸化チタン (同、スーパータイタニアヨ F-5) 13.5 g、純水 70.0 g、エタノール 10.0 g、ポリエチレングリコール (分子量 500, 000) 5.0 g、3 ϕ ジルコニアボール 500 g を 800 cm³ のポリエチレン容器 (ϕ 96 \times 133 mm) に入れ、ボールミルにて回転数 80 rpm で 1 時間混合し、酸化チタン分散液を得た。この酸化チタン分散液を酸化チタン構造体分散体の替わりに用いた以外は実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.2 % であった。粒子群 B の加重平均比表面積、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0064】

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
粒子群の加重平均比表面積 [m^2/g]	69	69	69	69	69
エネルギー定数 k_1 [-]	--	1540	76800	153600	15360
乾式混合後のタップ密度 [g/cm]	0.11	0.10	0.48	0.57	--
乾式混合後のBG [eV]	3.2	3.2	2.9	2.8	--
乾式混合前後の Δ BG [eV]	0.00	0.00	0.26	0.36	--
エネルギー定数 k_2 [-]	15360	76800	30720	15360	15360
最大光電変換効率 [%]	2.1	2.2	2.4	2.3	2.2

【0065】

【発明の効果】

本発明により、増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動を円滑にすることができる金属酸化物構造体、及びこれらの製造方法が提供される。

本発明の金属酸化物構造体によれば、光電変換効率の高い色素増感型太陽電池が得られるようになり、本発明は工業的に実用的な価値を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

色素増感型太陽電池の構成の概略を示す断面図。

【図 2】

酸化チタン粒子のネッキング状態を示す電子顕微鏡写真。

【図 3】

吸収端波長を求めるための吸光度パターン。

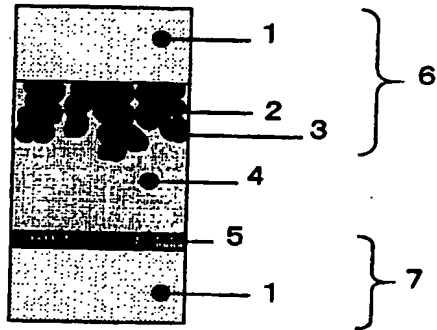
【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 酸化チタン粒子
- 3 増感色素
- 4 電解層
- 5 触媒層

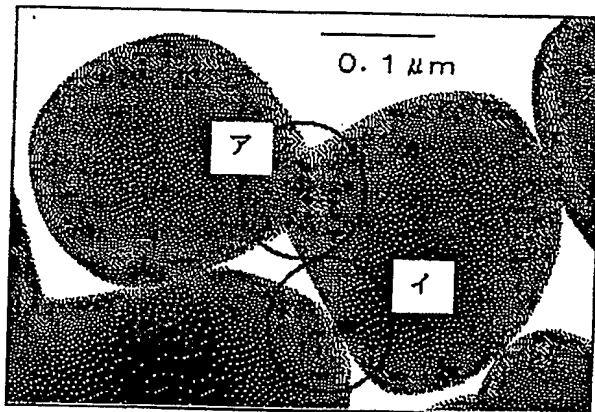
- 6 色素電極
- 7 対極
- ア ネッキング部
- イ 点接触部

【書類名】 図面

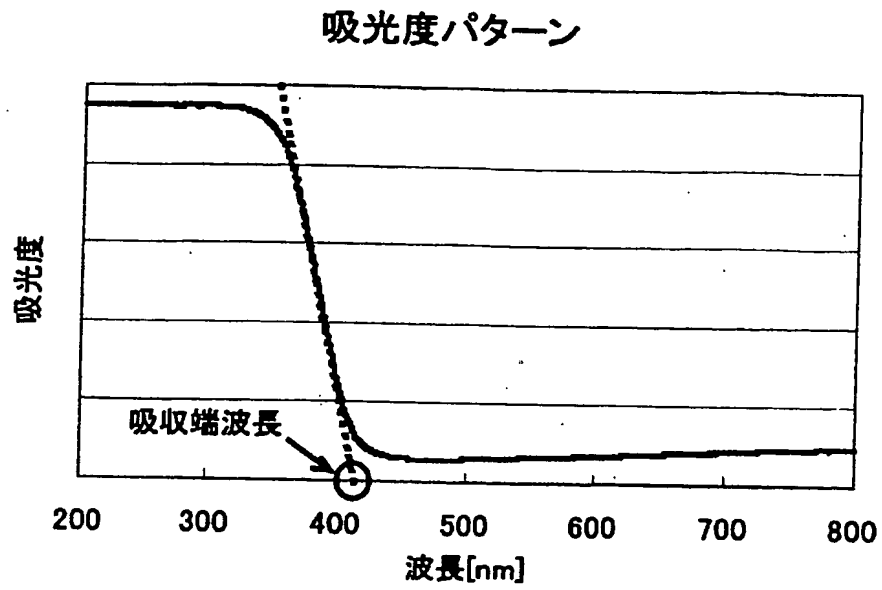
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動が円滑に行われる、光電変換効率の高い、太陽電池に好適な酸化チタン構造体及び金属酸化物構造体の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 積分球式分光光度計による吸光度から算出したオプティカルバンドギャップ（以降、BGと称する。）が、 2.7 eV 以上 3.1 eV 以下である酸化チタン構造体又は複数の粒度の異なる金属酸化物粉末を乾式混合した金属酸化物構造体またはその金属酸化物分散体であって、原料金属酸化物のBGをBG0とし、乾式混合後の金属酸化物のBGをBG1とした時に、 $\text{BG0} - \text{BG1}$ が 0.01 eV 以上 0.45 eV 以下である金属酸化物構造体および金属酸化物分散体を色素増感型電極として含む色素増感型太陽電池並びにその製造方法を提供することにある。

【選択図】 図1

特願 2003-169421

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏名

昭和電工株式会社